

D7

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-225348

(43)Date of publication of application : 21.08.2001

(51)Int.Cl.

B29C 45/14  
B29C 45/16  
// B29K 69:00

(21)Application number : 2000-036387

(71)Applicant : TEIJIN CHEM LTD

(22)Date of filing : 15.02.2000

(72)Inventor : HOTAKA TOSHIMASA

## (54) MOLDING METHOD AND MOLDED ARTICLE

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for molding a thermoplastic resin to obtain a molded article having a thin layered structure controlled in thickness and good in interfacial adhesion and the molded article.  
SOLUTION: In a molding method for obtaining a molded article having a multilayered structure by the multicolor molding or insert molding of a thermoplastic resin, the molded article has the multilayered structure consisting of a layer (hereinbelow referred to as 'first layer') comprising the resin molded article injection-molded in a previous process and arranged in a mold cavity and a layer (hereinbelow referred to as 'second layer') formed by filling the space between the surface of the first layer and the opposed surface of the mold cavity with a thermoplastic resin (hereinbelow referred to as 'resin') and, when (1) the injection speed at a time of the filling with the resin B is set to 300 mm/sec or more and (2) the highest glass transition temperature of the resin B is set to  $T_g(^{\circ}\text{C})$ , a main mold is held to temperature lower than  $T_g(^{\circ}\text{C})$  and the highest temperature of the surface of the cavity at a time when the resin B is in contact with the cavity is set to  $[T_g+1]-[T_g+50](^{\circ}\text{C})$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-225348

(P2001-225348A)

(43) 公開日 平成13年8月21日 (2001.8.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
B 2 9 C 45/14		B 2 9 C 45/14	4 F 2 0 6
45/16		45/16	
// B 2 9 K 69:00		B 2 9 K 69:00	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2000-36387 (P2000-36387)

(22) 出願日 平成12年2月15日 (2000.2.15)

(71) 出願人 000215888

帝人化成株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72) 発明者 帆高 寿昌

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝

人化成株式会社内

(74) 代理人 100077263

弁理士 前田 純博

Fターム (参考) 4F206 AA28 AD08 AH17 JA07 JB12

JB22 JF05 JF51 JQ81

(54) 【発明の名称】 成形方法およびその成形品

(57) 【要約】

【課題】 薄く、厚みの制御された層構造を有する界面密着性の良好な成形品を得るための熱可塑性樹脂の成形法、およびかかる成形品に関する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂の多色成形またはインサート成形により多層構造の成形品を得る成形方法において、該成形品が、前工程で射出成形され金型キャビティ内に設置された樹脂成形品からなる層（以下“第1層”とする）、およびかかる第1層の表面と対向する金型キャビティ表面との間の空間内に熱可塑性樹脂（以下“樹脂B”とする）を充填することにより形成される層（以下“第2層”とする）からなる多層構造を有し、更に（1）樹脂Bを充填する際の射出速度を300mm/sec以上とし、かつ（2）樹脂Bの最も高いガラス転移温度をT<sub>g</sub>（℃）としたとき、主金型温度をT<sub>g</sub>（℃）より低い温度で保持するとともに、かかる樹脂Bがキャビティ表面に接触している際の該表面の最高温度を〔T<sub>g</sub>+1〕（℃）～〔T<sub>g</sub>+50〕（℃）とすることを特徴とする成形方法、およびその成形品。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂の多色成形またはインサート成形により多層構造の成形品を得る成形方法において、該成形品が、前工程で射出成形され金型キャビティ内に設置された樹脂成形品からなる層（以下“第1層”とする）、およびかかる第1層の表面と対向する金型キャビティ表面との間の空間内に熱可塑性樹脂（以下“樹脂B”とする）を充填することにより形成される層（以下“第2層”とする）からなる多層構造を有し、更に

（1）樹脂Bを充填する際の射出速度を300mm/sec以上とし、かつ（2）樹脂Bの最も高いガラス転移温度を $T_g$ （℃）としたとき、主金型温度を $T_g$ （℃）より低い温度で保持するとともに、かかる樹脂Bがキャビティ表面に接触している際の該表面の最高温度を $[T_g + 1]$ （℃）～ $[T_g + 50]$ （℃）とすることを特徴とする成形方法。

【請求項2】 上記（2）樹脂Bの最も高いガラス転移温度を $T_g$ （℃）としたとき、主金型温度を $T_g$ （℃）より低い温度で保持するとともに、かかる樹脂Bが金型キャビティ表面に接触している際の該表面の最高温度を $[T_g + 1]$ （℃）～ $[T_g + 50]$ （℃）とする方法が、金型キャビティ表面に熱伝導率0.05～1W/m・Kの断熱層を形成するものである請求項1に記載の成形方法。

【請求項3】 更に主金型温度を、第1層の金型キャビティ表面と接する樹脂における最も高いガラス転移温度より低い温度とする請求項1または2のいずれかに記載の成形方法。

【請求項4】 第2層において、厚みが $D$ （mm）、ゲート部から流動末端部までの距離が $L$ （mm）としたとき、実質的に $L/D \geq 100$ である部分が存在する請求項1～3のいずれか1項に記載の成形方法。

【請求項5】  $D$ が1.5mm以下、および $L$ が200mm以上である請求項1～3のいずれか1項に記載の成形方法。

【請求項6】 成形品が少なくともその一部に光透過性を有するものであり、かつ多層のうち少なくとも1層の熱可塑性樹脂が、粘度平均分子量10,000～40,000のポリカーボネート樹脂である請求項1～5のいずれか1項に記載の成形方法。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項に記載の成形方法から得られた成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は多層構造を有する成形品を得るための熱可塑性樹脂の成形法、およびかかる多層構造成形品に関する。詳しくは従来主にフィルムやシート等のインモールド成形法やインサート成形法等により製造されていた、携帯電話・携帯端末等のハウジング、オーディオ機器・家庭用電気機器・映像機器のボデ

ィ、自動車のセンターベゼル、ドアトリム、センターキャップ、ヘルメットの風防、建設機械・自動車・バス等のグレージング製品等を得るための多層構造を有する製品を得るための熱可塑性樹脂の成形法、およびかかる多層構造製品に関する。更に詳しくは従来主にフィルムやシート等のインモールド成形法やインサート成形法等により製造されていた、情報機器のハウジング、自動車のインストルメントパネル、ボディー外板、建設機械・自動車・バス等のグレージング製品等を得るための大型多層構造を有する製品を得るための熱可塑性樹脂の成形法、およびかかる大型多層構造製品に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、製品の高機能化や高意匠化、リサイクルや塗装レスによる省資源・環境対策等の製品の高付加価値化を図るため、製品の各層ごとに異なる機能を付与する製品設計が要望されている。特に製品表面に特定機能を持たせ、高付加価値化を図る要求が最も高い。この場合かかる特定機能を有する表層は厚みにして0.05mm～1mm程度で十分である一方、かかる厚みが大きい場合には製品全体の機能を低下させたり、コスト的な問題から商品性を失うことが多い。したがってかかる0.05mm～1mm程度と薄く、厚みの制御された層構造を有する製品を製造する場合には、従来フィルムやシート等を金型内に予め装着して射出成形するインモールド成形法やシートインサート成形法等の成形法が用いられている。しかしながらこれら成形法はシート作成、トリミング、また複雑なデザインの場合には更に前述のフィルムやシート等を予め熱成形、真空成形、圧空成形等により最終的な製品形状に予備成形する必要があるなど、一般に大掛かりな工程が必要であり多品種の生産の場合には必ずしも適切でない場合があった。

【0003】 一方、多色成形やインサート成形（射出成形品をインサートする場合）においては、比較的形状の自由度が高い一方で、従来の方法ではかかる薄い層部分を有する場合には成形が困難であった。

【0004】 また、薄肉成形品を得る方法としては、射出速度を従来の標準以上に上げて成形を行う、いわゆる超高速射出成形法が近年盛んに行われているが、かかる方法を単に応用しても十分とはいえないことが多いのが実情である。すなわち例えば2色成形において、超高速射出成形で第1層を成形し、その後肉厚が比較的厚い第2層を成形する方法を取った場合、第1にかかる場合であっても樹脂の充填が困難な場合が多く、樹脂の色相の悪化や、金型温度上昇による成形サイクルの増加等が生じ易い。第2にかかる第1層の成形が可能な場合でもかかる成形品に大きな反りが生ずることが多い。これは第1層の形成によりかかる表面側の熱がこもりやすいため、一方で金型キャビティ表面では樹脂が冷却されやすいため、かかる熱履歴の差により収縮が大きく異なるためだと考えられる。更に成形品に大きな歪みが残ること

が多く、透明性を有する樹脂同士の場合には光学的歪みの改良を求められる場合もある。また密着性の悪い熱可塑性樹脂同士の場合には更に良好な密着性も求められる。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、薄肉層を有する射出成形による多層成形品を可能とすると共に、反り等の不良もなく、また低歪みであり、層間の密着性にも優れる多層成形品を得るための熱可塑性樹脂の成形方法、およびかかる良好な成形品を提供することにある。更に詳しくはフィルムやシート等を予め金型内に装着するインモールド成形やシートインサート成形等と比較して、複雑なデザインや少量多品種の製造に対応可能であると共に、同様の特性を有する多層成形品を得るための熱可塑性樹脂の成形方法、およびかかる成形品を提供することにある。

【0006】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、多色成形またはインサート成形において、前工程で成形され金型キャビティ内に設置された樹脂成形品の表面とキャビティ表面またはコア表面により主として構成される空間内に熱可塑性樹脂を充填する際、特定の射出速度以上の高速で充填すると共に、かかるキャビティ表面またはコア表面を局所的に高温とすることにより目的とする良好な製品が得られることを見出し、本発明に到達した。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、熱可塑性樹脂の多色成形またはインサート成形により多層構造の成形品を得る成形方法において、該成形品が、前工程で射出成形され金型キャビティ内に設置された樹脂成形品からなる層（以下“第1層”とする）、およびかかる第1層の表面と、対向する金型キャビティ表面との間の空間内に熱可塑性樹脂（以下“樹脂B”とする）を充填することにより形成される層（以下“第2層”とする）からなる多層構造を有し、更に（1）樹脂Bを充填する際の射出速度を $300\text{ mm/sec}$ 以上とし、かつ（2）樹脂Bの最も高いガラス転移温度を $T_g(^{\circ}\text{C})$ としたとき、主金型温度を $T_g(^{\circ}\text{C})$ より低い温度で保持するとともに、かかる樹脂Bがキャビティ表面に接触している際の該表面の最高温度を $[T_g+1]^{\circ}\text{C}$ ～ $[T_g+50]^{\circ}\text{C}$ とすることを特徴とする成形方法、およびその製品に関するものである。

【0008】本発明は、多色成形またはインサート成形を基本とする。ここで多色成形とは、異材質成形とも呼ばれる成形方法のことであり、色や材質の異なる複数の成形材料をそれぞれ異なる射出装置から順次、複数の成形材料が組み合わされた成形品を成形する方法である。この多色成形を用いて複数の色を組み合わせることにより文字や図形を表示したり、表層あるいは裏層を所望の色合いに成形することにより塗装レスを行うことができ

るほか、複数の材質を組み合わせることにより部分的に各々の材質の特性を生かした成形品を得ることができ、機能の異なる部品を一体で成形することが可能となると同時に組立て工数の削減も可能となる。さらに、表層にバージン材、裏層にリサイクル材を用いることで資源保護や環境保全等の社会的ニーズにも対応することが可能となる。

【0009】多色成形の中で最も一般的に使われている成形としては、2色成形が挙げられる。すなわち2色成形の場合には、金型キャビティ内に第1の熱可塑性樹脂を射出成形により充填し樹脂成形品を形成することで第1層を構成し、かかる前工程の第1層の表面と対向する金型キャビティ表面との間の空間内に第2の熱可塑性樹脂を充填することにより、第1層と第2層からなる層構造を有する成形品を得ることができる。

【0010】ここで、金型キャビティとは、金型において樹脂が充填するスプルー、ランナーを除く成形品の実質的な部分に対応する金型内の空間をいい、金型キャビティ表面とは、金型キャビティを構成する金型の表面をいう。

【0011】多色成形機における射出装置の配置方式としては、例えば2つ以上の射出装置を水平に並列に配置する方法や、一方の射出装置を垂直に立てて、他方を水平に配置する方法、2つ以上の射出装置を水平でかつ直交に配置する方法、2つ以上の射出装置を、金型を挟んで対向配置する方法等が挙げられるが、いずれの方法も本発明において使用することができる。またいずれも各々の射出装置において独立した成形条件の設定により成形をすることが可能である。

【0012】多色成形における金型機構として通常使われる方法としては、コアバック方式、コア回転方式、コア移動方式等が挙げられるが、いずれの方法も本発明において使用することができる。

【0013】コアバック方式の場合は、第1層を形成する熱可塑性樹脂を射出成形後、型締状態にてコアの一部を後退させ、コアが後退することにより形成された空間に第2層を形成する樹脂Bを射出する方法であり、成形品の取り数、大きさが通常の射出成形の場合と変わらない、あるいは金型の作製が容易という長所をもつ。

【0014】コア回転方式の場合は、第1層を形成する熱可塑性樹脂を射出成形後、通常は型開きし、第2層を形成する樹脂Bを射出する射出装置の方向に、該金型のコア部分を回転させ、次いで再度型締めし、第1層の表面と金型キャビティ表面により主として構成される空間に樹脂Bを射出する方法である。尚、金型の構造や成形品形状によっては型開きが不要の場合もある。

【0015】かかる方法は、第1層と第2層との間でキャビティ形状を自由に変えることができ、さらに第1層と第2層とでは異なる金型キャビティを使用するため、複合同時動作のできる成形装置では各々キャビティに同

時に射出することも可能であることから成形サイクルを短縮することができるという長所を持つ。

【0016】金型内の樹脂流路の構成としては、複数の射出装置から樹脂を射出し、独立したホットランナーマニホールドを通じてキャビティに充填する方法の他、コールドランナーを通じてキャビティに充填する方法も使用することができる。

【0017】ここでホットランナーによるゲートシステムとしては、内部加熱方式、外部加熱方式等のいずれを使用してもよく、更に外部加熱方式の場合、オープンゲート方式、ホットエッジゲート方式、バルブゲート方式等のいずれを使用してもよい。

【0018】本発明において好ましくは、2本以上の射出装置を独立に有するとともに、2組以上のホットランナーによるゲートシステムを独立に有するものである。これにより射出装置、及びホットランナーによるゲートシステムをそれぞれ独立とし、それぞれにおいて射出装置のシリンダー温度や射出速度、マニホールド温度やホットノズル温度等の条件の選択が可能となることで、可塑化温度が大きく異なる樹脂の層構造や複雑な成形品形状の場合にも幅広い条件により対応が可能となる。すなわちそれぞれの装置について目的とする成形品に最適の樹脂温度（シリンダー温度、マニホールド温度、ホットノズル温度等）、射出速度およびそのパターン、射出開始のタイミング、射出容量等を決定する。

【0019】本発明のインサート成形は、前工程において射出成形により得られたものであり押出成形等により得られたシートのインサート成形とは区別され得る。但し射出成形により得られたものであれば、いかなる形状でもよい。尚、本発明における前工程で射出成形され金型キャビティ内に設置される樹脂成形品は、単一工程の射出成形品以外に多色成形、インサート成形、サンドイッチ成形等の複合成形法により得られたものであってもよい。

【0020】本発明は、多色成形またはインサート成形において第1層の表面と対向する金型キャビティ表面との間の空間内に樹脂Bを充填する際の射出速度を300mm/sec以上とすることを1つの条件（以下A条件と称することがある）とするものである。尚、本発明において“金型キャビティ表面”、“キャビティ表面”の語は、金型キャビティを構成する面のいずれをもさし、固定側金型のキャビティ表面のみをさすものではない。

【0021】かかる条件を満足する成形を行うことにより、樹脂Bの熔融粘度を低下させると共に、成形品全体にわたって充填時の樹脂の冷却が極めて少なくすることによりショートショット現象を起こすことなく第2層の厚みをより薄くすることが可能となるとともに保圧過程において成形品全体に圧力を均一に伝えることが可能となり、成形品中の歪みが低減される。また圧力が均一に伝わることで界面の密着性も良好となる。更に大型成形

品においても充填時に成形品の全体にわたり、成形品の面内方向および厚み方向ともにほぼ均一な熱の履歴を有する状態が確保される。これにより、これらの分布やムラに起因する圧力伝達の不均一による歪みを低減することが可能となり、また界面の密着ムラなども解消することが可能となる。

【0022】尚、かかる場合に第1層を形成する前工程で成形された成形品が固定側の金型キャビティ表面に設置された態様では、樹脂Bは第1層の成形品表面と移動側金型キャビティ表面の間の空間内に充填され、逆に第1層を形成する成形品が移動側金型キャビティ表面に設置された態様では金型キャビティ表面と第1層の間の空間内に樹脂Bが充填されることになる。

【0023】本発明のA条件においては、300mm/sec以上の射出速度を有することを条件とし、好ましくは350mm/sec以上、特に好ましくは400mm/sec以上である。速度の上限としては800mm/sec程度を目安とする。300~800mm/secの範囲では、本発明の目的を達成すると共に、高速化により成形品に発生するヤケも少ない良好な成形品を得ることが可能となる。更に好ましくは、金型内に充填された表層の熱可塑性樹脂のキャビティ表面におけるゲート部付近と流動末端部付近との金型表面の温度差を10℃以下となる射出速度とする場合である。かかるゲート部付近および流動末端部付近の温度については、それぞれの位置に熱電対型温度計を配することによりかかる値を測定することが可能である。尚ここでいう射出速度とは、金型キャビティ内への充填開始から終了までの平均速度をいい、必ずしも一定速度である必要はなく、多段階の射出速度による成形も可能である。

【0024】300mm/sec以上の射出速度を達成するためには、アキュムレーターの容量を増大したり、モーターの馬力を増大したりする等の方法により射出馬力を増加させることが基本となるが、極めて高速度および短時間におけるスクリュ速度および位置の制御や応答を達成するため射出シリンダの構造や油圧制御システム、モーター制御システム等を適正化することも必要となる。かかる方式としては現在公知の各種方法を行うことができる。

【0025】また動力源としては油圧ポンプによる方式であっても電動モーター（リニア型モーターを含む）による方式であってもよいが、大型の成形品に対しては油圧ポンプによる方式がより好ましい。更に射出装置は、一般的な可塑化スクリュの前進によるインライン方式、可塑化スクリュと充填用のプランジャーが別となったいわゆるブリブラ方式のいずれも使用可能である。

【0026】一方、金型の面においても、金型内のガス抜きが円滑に進むよう十分なガス抜きの溝を形成したものや、また多孔質の焼結金属や、ベント孔を通して真空ポンプ等による減圧を行うものが好ましく使用できる。

【0027】また、ここでゲート部付近とは、ゲート位置から3cm以内を目安とした金型表面部分をいい、同様に流動末端部付近とは成形品の流動末端に相当する位置から3cm以内を目安とした金型キャビティ表面部分をいい、それぞれかかる位置に各種温度センサーを配することでその値を確認することができる。

【0028】尚、本発明において第1層を形成する樹脂成形品を得る際の射出速度については各種の条件を取ることが可能である。

【0029】本発明は、更に多色成形において、上記のA条件と共に、樹脂Bの最も高いガラス転移温度を $T_g$  (°C)としたとき、主金型温度を $T_g$  (°C)より低い温度で保持するとともに、かかる樹脂Bが金型のキャビティ表面に接触している際の最高温度を $[T_g + 1]$

(°C)～ $[T_g + 50]$  (°C)とする(以下B条件と称することがある)ことを特徴とするものである。尚ここでいうガラス転移温度とはJIS K7121に規定される方法にて測定されたものであり、DSCなどのチャートにおいて明確に認識できるガラス転移温度をいう。更に最も高いガラス転移温度とは、樹脂Bが2種以上の樹脂からなる場合など、2種以上のガラス転移温度を示す場合には、そのうちの最も高い温度をさし、一方樹脂が単一種でガラス転移温度が1つの場合にはその温度をさす。

【0030】かかる成形を行うことにより、充填された樹脂Bは、第1層を形成する成形品によって主金型から断熱されると共に、金型キャビティ表面またはコア表面も後述する各種の方法により高温の状態を保つことが可能となるため、第2層が薄肉の場合であっても樹脂の固化層の形成は遅延し、樹脂の流動抵抗を低下させて薄肉成形性が改良される。更に、このように第2層は金型キャビティまたはコア表面側および第1層の界面側のいずれにおいてもほぼ等しい熱履歴を受けることができるため、第2層において場所による収縮率の差異は少なくなり、これにより収縮差に起因する反りの発生が抑制されることとなる。また第1層と第2層との界面温度は樹脂の熱が蓄熱することで十分な高温となり、これによりかかる界面の密着性も改良される。

【0031】主金型温度は $T_g$  (°C)未満とすることにより、金型のキャビティ表面を高温としても、保圧終了後に速やかに冷却させることが可能となる。主金型温度が $T_g$ 以上の場合には、冷却時間が長くなるために生産効率が低下する。かかる主金型温度の上限は、より好ましくは $[T_g - 20]$  (°C)、更に好ましくは $[T_g - 30]$  (°C)、特に好ましくは $[T_g - 40]$  (°C)である。一方主金型温度の下限としては、より好ましくは $[T_g - 100]$  (°C)、更に好ましくは $[T_g - 80]$  (°C)、特に好ましくは $[T_g - 70]$  (°C)であることが挙げられる。これらの範囲においては、樹脂Bが金型キャビティ表面に接している場合の温度を十分に

$[T_g + 1]$  (°C)以上の温度にすることが可能となると共に、全体の金型温度が安定しやすいため、連続して成形をした場合により安定した製品を得ることが可能となる。

【0032】尚、かかる主金型温度は、第1層の成形品が有する耐熱性を超えて設定することは好ましくないため、かかる第1層のうち金型キャビティ表面と接する面の樹脂における最も高いガラス転移温度より低い温度とすることが好ましい。更に好ましくはかかるガラス転移温度より10°C以上低い場合である。尚、ここで最も高いガラス転移温度とは上記した如く、樹脂が2種以上のガラス転移温度を有する場合には、その最も高い温度をさし、ガラス転移温度が1つの場合にはその温度をさす。

【0033】ここで主金型とは、金型の構成全体をさし、主金型温度とは金型全体の温度を測定する際の目安となる温度をいい、必ずしも金型のキャビティ表面部分以外の温度が正確に均一な一定の温度である必要はない。例えば主金型の温度としては、金型を温度調節するために金型内を循環させる水または有機化合物等の加熱媒体または冷媒体の温度を目安とすることができる。更に該主金型の温度を確認するためには、金型キャビティ表面部分から5～10cm程度離れた該キャビティを有する金型ブロックまたは該ブロックに隣接する金型ブロックの中央部分等の温度を熱電対その他の温度センサーにより測定し確認する方法を挙げることができる。またその他主金型の温度調節方法には加熱ヒーター等による方法、空冷方法等が挙げられるが、この場合も金型全体の温度の目安として適当な部位の温度、例えば加熱ヒーターの場合にはヒーター部より5～10cm程度離れたキャビティを有する金型ブロックまたは該ブロックに隣接する金型ブロックの中央部分等で測定される温度とすることができる。

【0034】より好ましくは $[T_g + 10]$ ～ $[T_g + 50]$  (°C)、更に好ましくは $[T_g + 15]$ ～ $[T_g + 40]$  (°C)である。 $[T_g + 1]$  (°C)未満では、熱可塑性樹脂が充填する際の金型からの冷却による固化層の形成を抑制できないため樹脂の流動抵抗が低下せず、第1層と第2層との界面密着性を改善することが困難であり、 $[T_g + 50]$  (°C)を超える条件とした場合には、熔融した樹脂が金型内で冷却するために必要な冷却時間が長くなるため、生産効率が低下し好ましくない。更には成形サイクルが長くなることで、射出成形等の場合には滞留時間の増大に伴う樹脂劣化や、金型表面を高温にするために必要以上にエネルギーを使用し効率的でないとの問題もある。

【0035】また樹脂Bが金型キャビティ表面に接触している際のキャビティ表面の最高温度が $[T_g + 1]$  (°C)～ $[T_g + 50]$  (°C)の範囲にある時間としては、少なくとも0.1秒以上、好ましくは0.5秒以上

であり、更に上限としては保圧時間内であることが好ましい。かかる時間内であれば密着性を良好にできるとともに無用に成形サイクルを長くすることがない。

【0036】かかる金型キャビティ表面の温度は、かかる表面に近い場所において熱電対型温度計等で測定したものであり、データロガー等に入力して測定することが可能である。かかる表面に近い場所とは、かかる表面から温度計までの材料の熱伝導率を $\alpha$  ( $W/m \cdot K$ )とし、また表面から温度計までの距離を $Y$  ( $m$ )としたとき、 $Y \leq (5 \times 10^{-3}) \times \alpha$ の条件を満足するものである。したがって通常熱伝導率の良好な金属層では1mm以内の距離が目安となり、一方熱伝導率の低い樹脂層等では50 $\mu m$ 以内の距離が目安となる。

【0037】一方、本願発明の条件を満足する断熱層を設計するためには、実温度を上記の如く常に検証する必要はなく、熱可塑性樹脂、主金型、成形時の断熱層の温度、比熱、熱伝導率、密度、結晶化潜熱等から計算することによりかかる表面の温度を算出し利用することができる。例えば、ADINAおよびADINAT (マサチューセッツ工科大学で開発されたソフトウェアの名称)等を用いて、非線形有限要素法による非定常熱伝導解析により計算できる。

【0038】金型のキャビティ表面の温度を主金型の温度より高温とし、上記の最高温度を達成する方法としては、例えば、従来から提案されている該表面部分に直接ハロゲンランプ等の放射熱を照射する方法、高周波誘導加熱を起こさせる方法、薄膜電気抵抗体により加熱・冷却する方法、超音波を利用する方法等金型表面部分を外部の熱源により加熱する方法の他、金型キャビティ表面に熱伝導率の低い断熱層を形成することにより、溶融された熱可塑性樹脂の有する熱を利用し表面部分の温度を高温化する方法等を用いることができる。これらは単独で用いても、複数を組み合わせて用いてもよい。例えば、前者の外部の熱源により加熱する方法と後者の断熱層を用いる方法は、外部熱源の効率化にもつながる。

【0039】上記の中でも断熱層を利用する方法は、充填時よりも充填後において高温の状態に至るため、各種の歪みが緩和されやすく、また第1層として形成された層の断熱効果とのバランスがとれ、成形品表面と界面の熱履歴をより均一にすることが可能であることから本発明において好ましい方法としてあげることができる。

【0040】すなわち、本発明によれば、熱可塑性樹脂の多色成形またはインサート成形により多層構造の成形品を得る成形方法において、該成形品が、前工程で射出成形され金型キャビティ内に設置された樹脂成形品からなる層 (以下“第1層”とする)、およびかかる第1層の表面と対向する金型キャビティ表面との間の空間内に熱可塑性樹脂 (以下“樹脂B”とする)を充填することにより形成される層 (以下“第2層”とする)からなる多層構造を有し、更に(1)樹脂Bを充填する際の射出

速度を300mm/sec以上とし、かつ(2)樹脂Bの最も高いガラス転移温度を $T_g$  ( $^{\circ}C$ )としたとき、主金型温度を $T_g$  ( $^{\circ}C$ )より低い温度で保持するとともに、かかる樹脂Bがキャビティ表面等に接触している際の該表面の最高温度を、かかるキャビティ表面等に熱伝導率0.05~1W/m $\cdot$ Kの断熱層を形成することにより $[T_g+1]$  ( $^{\circ}C$ )~ $[T_g+50]$  ( $^{\circ}C$ )とすることを特徴とする成形方法が提供される。尚、断熱層を形成する面は当然に樹脂Bが直接接触する側の面である。

【0041】かかる断熱層の熱伝導率としては、0.05~1W/m $\cdot$ Kが好ましく、より好ましくは、0.1~0.8W/m $\cdot$ K、より好ましくは0.1~0.7W/m $\cdot$ Kである。0.05W/m $\cdot$ K~1W/m $\cdot$ Kの範囲であれば、成形サイクルを必要以上に長くすることなく、良好な界面の密着性を得ることが可能となる。

【0042】かかる条件を満足する断熱材料の具体例としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、ジアリルカーボネート樹脂、ホスファゼンアクリレート樹脂等の熱硬化性または光硬化性の各種樹脂の他、各種ポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリベンズイミダゾール、ポリアリルスルホン、ポリフェニレンエーテル等の耐熱性ポリマーを挙げることができる。各種ポリイミドの具体例としては、ベスベル (デュボン社製、商品名)、PI2080 (アップジョン社製、商品名)、トーロン (テイジンアモコエンジニアリングプラスチック (株)製、商品名)、ウルテム (日本ジーイープラスチック (株)製)、AURUM (三井化学 (株)製)、ユービレックス-VT (宇部興産 (株)製、商品名)等を挙げることができる。尚、上記樹脂またはポリマーに各種の繊維状、板状、粒状の充填材を配合することも可能である。更にこれらは、複数の断熱材料を多層化したものも使用することができる。

【0043】かかる断熱材料より断熱層を形成する方法としては、液状のモノマー、オリゴマーもしくはプレポリマー、またはそれらの各種溶媒に溶解した溶液を金型の相当する部分に塗布、乾燥を繰り返すことにより断熱層を形成していく方法、比較的厚い断熱層を一度に硬化する方法等が挙げることができる。また半硬化またはプレポリマー状態のフィルムやシートを得たのち付形し、その後完全に反応を進行させることにより断熱層を形成する方法をとることもできる。更に、一定の塊状物を形成したのち切削により必要な断熱層を形成することも可能である。

【0044】断熱材料が熱可塑性ポリマーの場合には、溶液塗布の方法、フィルムやシートを得たのち付形する方法、塊状物から切削する方法の他、直接押出成形、圧縮成形、射出成形等の各種熱成形法により付形し断熱層を形成することも可能である。

【0045】更にかかる断熱層は、それ自体でもまたその上に金属層を設けて使用することも可能であるが、金属層を設けて使用することがより好ましい。かかる金属層を設ける方法としては、メッキ、蒸着、スパッタリングによる方法の他、これらの組み合わせ、すなわち蒸着、スパッタリング後に電解メッキをする方法等が挙げられる。更に導電性ポリマーを塗付したのち電気メッキする方法も挙げられる。その他の方法としては、金属層をかかると断熱層に接着剤を介して接着する方法等を挙げることができる。またかかる金属層の厚みとしては5～1000 $\mu$ mの範囲であることが好ましい。

【0046】前者の外部の熱源により加熱する方法においては、ハロゲンランプの照射時間等、外部熱源の供給時間や熱源の出力を制御することにより金型のキャビティ表面の温度を目的の温度に制御することが可能であり、また後者の断熱層を用いる方法では断熱層の厚みを制御することにより金型のキャビティ表面の温度を目的の温度に制御することが可能である。

【0047】本発明では、前記の特定の成形方法を使用することにより、多層構造製品を射出成形により効率的に製造することが可能となる。特にゲート部から流動末端部までの距離が20cm以上となるような大型の多層構造成形品に好適なものである。

【0048】さらに、本発明によれば、上記の成形方法により、薄肉層を有する射出成形による多層成形品を可能とすると共に、反り等の不良もなく、また歪みや層間の密着性にも優れた多層成形品を得ることが可能となるが、より具体的には第2層において、厚みがD(mm)、ゲート部から流動末端部までの距離がL(mm)としたとき、実質的に $L/D \geq 100$ である部分が存在する反り等の不良もなく、歪みや層間の密着性にも優れた多層成形品を達成する成形方法が提供される。より好ましくは $L/D \geq 130$ である多層成形品を達成する成形方法が提供される。

【0049】ここで実質的に存在するとは、樹脂がかかるとゲート部から流動末端部までの流路を進み得る場合をいい、成形品形状、ゲートの配置等の金型構造により個々に判断し得るものである。均一厚みの板状または曲面形状の成形品であれば、かかる厚みとゲート部から流動末端部までの最大の距離から算出することができる。また厚みDが流路において変動する場合はかかる数平均値により判断でき、かかる数平均値は例えば流路のL方向の断面積をLで除することにより算出することができる。

【0050】また樹脂の流動挙動は、当然上記Dの値が小さいほど困難となる(すなわち成形可能なL/Dの値は低下する)が、本発明によれば、より具体的にはDが1.5mm以下、より好ましくは1.3mm以下およびLが200mm以上である層を有する多層成形品を、反り等の不良もなく、また歪みや層間の密着性にも優れた

状態で得ることを可能とする成形方法が提供される。すなわち、本発明においては、ゲート部から流動末端部までの距離が200mm以上となるような大型の多層構造成形品においてもかかる薄肉の表層を形成することが可能である。

【0051】本発明の成形方法において使用可能な熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアクリルステレン樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、AES樹脂、ASA樹脂、SMA樹脂、ポリアルキルメタクリレート樹脂等に代表される汎用プラスチック、ポリフェニルエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアルキレンテレフタレート樹脂、ポリアミド樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、ポリアリレート樹脂(非晶性ポリアリレート、液晶性ポリアリレート)等に代表されるエンジニアリングプラスチック、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド等に代表される各種熱可塑性ポリイミド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンサルファイド等のいわゆるスーパーエンジニアリングプラスチックと呼ばれるものも用いることができる。更にスチレン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー等の熱可塑性エラストマーも用いることができる。これらの熱可塑性樹脂はいずれも第1層、第2層、およびその他の部分に使用することが可能である。

【0052】ここでその他の部分とは、例えば、第1層を形成する樹脂成形品としてポリカーボネート樹脂の板状成形品を成形後、多色成形法を利用してその周囲にポリエステル系エラストマー等の熱可塑性エラストマーを成形し、更にその後本発明の成形方法を利用して、ポリカーボネート樹脂層の上にポリメチルメタクリレート樹脂層を形成した場合に、かかる層構造に関係しない熱可塑性エラストマー部分に相当するものをいう。

【0053】尚、上記の熱可塑性樹脂を混合して用いることは、組成物の使用目的に応じて適宜選択することができる。

【0054】本発明では特に非晶性の熱可塑性樹脂を第2層とするものに対して有用である。非晶性の熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン樹脂、ポリアクリルステレン樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、AES樹脂、ASA樹脂、SMA樹脂、ポリアルキルメタクリレート樹脂、ポリフェニルエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、非晶性ポリアルキレンテレフタレート樹脂、非晶性ポリアミド樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、非晶性ポリアリレート樹脂、ポリエーテルサルホン、更にスチレン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラ



ストマー等の熱可塑性エラストマーを挙げることができる。

【0055】これらの中でも透明性に優れるポリメチルメタクリレート等のポリアルキルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、非晶性ポリアリレート樹脂等を好ましく挙げることができ、更に機械的強度、耐熱性等にも優れるポリカーボネート樹脂を本発明の熱可塑性樹脂として好ましく挙げることができる。

【0056】すなわち、本発明によれば成形品の少なくとも一部に透明性を有するような、より低歪みであることが要求される多層構造の成形品の場合にも良好な成形品を得ることができる成形方法が提供され、更に好ましい態様としてその多層のうち少なくとも1層がポリカーボネート樹脂である、特にその粘度平均分子量が10,000~40,000である多層構造成形品を得ることができる成形方法が提供される。

【0057】本発明におけるポリカーボネート樹脂とは、通常二価フェノールとカーボネート前駆体とを界面重縮合法、熔融エステル交換法で反応させて得られたものの他、カーボネートプレポリマーを固相エステル交換法により重合させたもの、または環状カーボネート化合物の開環重縮合法により重合させて得られるものである。

【0058】ここで使用される二価フェノールの代表的な例としては、ハイドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス〔(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチル)フェニル〕メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノールA)、2,2-ビス〔(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチル)フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔(3-イソプロピル-4-ヒドロキシ)フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔(4-ヒドロキシ-3-フェニル)フェニル〕プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3-ジメチルブタン、2,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピルシクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス〔(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル〕フルオレン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス

(4-ヒドロキシフェニル)-o-ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5,7-ジメチルアダマンタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルおよび4,4'-ジヒドロキシジフェニルエステル等があげられ、これらは単独または2種以上を混合して使用できる。

【0059】なかでもビスフェノールA、2,2-ビス〔(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル〕プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3-ジメチルブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンおよび $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼンからなる群より選ばれた少なくとも1種のビスフェノールより得られる単独重合体または共重合体が好ましく、特に、ビスフェノールAの単独重合体および1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンとビスフェノールA、2,2-ビス〔(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル〕プロパンまたは $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼンとの共重合体が好ましく使用される。

【0060】カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カーボネートエステルまたはハロホルメート等が使用され、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネートまたは二価フェノールのジハロホルメート等が挙げられる。

【0061】上記二価フェノールとカーボネート前駆体を界面重縮合法または熔融エステル交換法によって反応させてポリカーボネート樹脂を製造するに当っては、必要に応じて触媒、末端停止剤、二価フェノールの酸化防止剤等を使用してもよい。またポリカーボネート樹脂は三官能以上の多官能性芳香族化合物を共重合した分岐ポリカーボネート樹脂であっても、芳香族または脂肪族の二官能性カルボン酸を共重合したポリエステルカーボネート樹脂であってもよく、また、得られたポリカーボネート樹脂の2種以上を混合した混合物であってもよい。

【0062】三官能以上の多官能性芳香族化合物としては、フロログルシン、フロログルシド、または4,6-ジメチル-2,4,6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘブテン-2,2,4,6-トリメチル-2,4,6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘブタン、1,

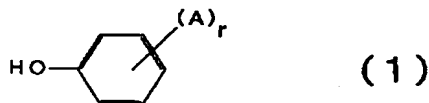
3, 5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、4-(4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン)- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジルフェノール等のトリスフェノール、テトラ(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)ケトン、1, 4-ビス(4, 4-ジヒドロキシトリフェニルメチル)ベンゼン、またはトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸およびこれらの酸クロライド等が挙げられ、中でも1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタンが好ましく、特に1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンが好ましい。

【0063】界面重縮合法による反応は、通常二価フェノールとホスゲンとの反応であり、酸結合剤および有機溶媒の存在下に反応させる。酸結合剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物またはピリジン等のアミン化合物が用いられる。有機溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。また、反応促進のために例えばトリエチルアミン、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイド、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムブロマイド等の第三級アミン、第四級アンモニウム化合物、第四級ホスホニウム化合物等の触媒を用いることもできる。その際、反応温度は通常0~40℃、反応時間は10分~5時間程度、反応中のpHは9以上に保つのが好ましい。

【0064】また、かかる重合反応において、通常末端停止剤が使用される。かかる末端停止剤として単官能フェノール類を使用することができる。単官能フェノール類は末端停止剤として分子量調節のために一般的に使用され、また得られたポリカーボネート樹脂は、末端が単官能フェノール類に基づく基によって封鎖されているので、そうでないものと比べて熱安定性に優れている。かかる単官能フェノール類としては、一般にはフェノールまたは低級アルキル置換フェノールであって、下記一般式(1)で表される単官能フェノール類を示すことができる。

【0065】

【化1】



【0066】(式中、Aは水素原子または炭素数1~9の直鎖または分岐のアルキル基あるいはフェニル基置換

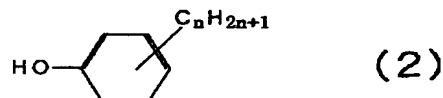
アルキル基であり、*r*は1~5、好ましくは1~3の整数である。)

【0067】上記単官能フェノール類の具体例としては、例えばフェノール、*p*-tert-ブチルフェノール、*p*-クミルフェノールおよびイソオクチルフェノールが挙げられる。

【0068】また、他の単官能フェノール類としては、長鎖のアルキル基あるいは脂肪族ポリエステル基を置換基として有するフェノール類または安息香酸クロライド類、もしくは長鎖のアルキルカルボン酸クロライド類も示すことができる。これらのなかでは、下記一般式(2)および(3)で表される長鎖のアルキル基を置換基として有するフェノール類が好ましく使用される。

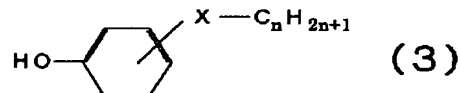
【0069】

【化2】



【0070】

【化3】



【0071】(式中、Xは-R-O-、-R-CO-O-または-R-O-CO-である、ここでRは単結合または炭素数1~10、好ましくは1~5の二価の脂肪族炭化水素基を示し、*n*は10~50の整数を示す。)

【0072】かかる一般式(2)の置換フェノール類としては*n*が10~30、特に10~26のものが好ましく、その具体例としては例えばデシルフェノール、ドデシルフェノール、テトラデシルフェノール、ヘキサデシルフェノール、オクタデシルフェノール、エイコシルフェノール、ドコシルフェノールおよびトリアコンチルフェノール等を挙げることができる。

【0073】また、一般式(3)の置換フェノール類としてはXが-R-CO-O-であり、Rが単結合である化合物が適当であり、*n*が10~30、特に10~26のものが好適であって、その具体例としては例えばヒドロキシ安息香酸デシル、ヒドロキシ安息香酸ドデシル、ヒドロキシ安息香酸テトラデシル、ヒドロキシ安息香酸ヘキサデシル、ヒドロキシ安息香酸エイコシル、ヒドロキシ安息香酸ドコシルおよびヒドロキシ安息香酸トリアコンチルが挙げられる。

【0074】末端停止剤は、得られたポリカーボネート樹脂の全末端に対して少くとも5モル%、好ましくは少くとも10モル%末端に導入されることが望ましい。より好ましくは全末端に対して末端停止剤が80モル%以上導入されることが、すなわち二価フェノールに由来する

17

末端の水酸基(OH基)が20モル%以下であることがより好ましく、特に好ましくは全末端に対して末端停止剤が90モル%以上導入されること、すなわちOH基が10モル%以下の場合である。また、末端停止剤は単独でまたは2種以上混合して使用してもよい。

【0075】 熔融エステル交換法による反応は、通常二価フェノールとカーボネートエステルとのエステル交換反応であり、不活性ガスの存在下に二価フェノールとカーボネートエステルとを加熱しながら混合して、生成するアルコールまたはフェノールを留出させる方法により行われる。反応温度は生成するアルコールまたはフェノールの沸点等により異なるが、通常120~350℃の範囲である。反応後期には系を $1.33 \times 10^3 \sim 13.3 \text{ Pa}$ 程度に減圧して生成するアルコールまたはフェノールの留出を容易にさせる。反応時間は通常1~4時間程度である。

【0076】 カーボネートエステルとしては、置換されていてもよい炭素数6~10のアリール基、アラルキル基あるいは炭素数1~4のアルキル基等のエステルが挙げられる。具体的にはジフェニルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート等が挙げられ、なかでもジフェニルカーボネートが好ましい。

【0077】 また、重合速度を速めるために重合触媒を用いることができ、かかる重合触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、二価フェノールのナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属化合物、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属化合物、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の含窒素塩基性化合物、アルカリ金属やアルカリ土類金属のアルコキシド類、アルカリ金属やアルカリ土類金属の有機酸塩類、亜鉛化合物類、ホウ素化合物類、アルミニウム化合物類、珪素化合物類、ゲルマニウム化合物類、有機スズ化合物類、鉛化合物類、オスミウム化合物類、アンチモン化合物類、マンガン化合物類、チタン化合物類、ジルコニウム化合物類等の通常エステル化反応、エステル交換反応に使用される触媒を用いることができる。触媒は単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの重合触媒の使用量は、原料の二価フェノール1モルに対し、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-3}$ 当量、より好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-4}$ 当量の範囲で選ばれる。

【0078】 また、かかる重合反応において、フェノール性の末端基を減少するために、重縮反応の後期あるいは終了後に、例えばビス(クロロフェニル)カーボネート、ビス(ブromoフェニル)カーボネート、ビス(ニト

18

ロフェニル)カーボネート、ビス(フェニルフェニル)カーボネート、クロロフェニルフェニルカーボネート、ブromoフェニルフェニルカーボネート、ニトロフェニルフェニルカーボネート、フェニルフェニルカーボネート、メトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートおよびエトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネート等の化合物を加えることが好ましい。なかでも2-クロロフェニルフェニルカーボネート、2-メトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートおよび2-エトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートが好ましく、特に2-メトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートが好ましく使用される。

【0079】 更に熔融エステル交換法においては、失活剤を用いて重合後残存する触媒の活性を中和しておくことが望ましい。かかる失活剤としては、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸ブチル、ベンゼンスルホン酸オクチル、ベンゼンスルホン酸フェニル、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸オクチル、p-トルエンスルホン酸フェニルなどのスルホン酸エステル；さらに、トリフルオロメタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、スルホン化ポリスチレン、アクリル酸メチル-スルホン化スチレン共重合体、ドデシルベンゼンスルホン酸-2-フェニル-2-プロピル、ドデシルベンゼンスルホン酸-2-フェニル-2-ブチル、オクチルスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、デシルスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラエチルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラヘキシルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラオクチルホスホニウム塩、デシルアンモニウムブチルサルフェート、デシルアンモニウムデシルサルフェート、ドデシルアンモニウムメチルサルフェート、ドデシルアンモニウムエチルサルフェート、ドデシルジメチルアンモニウムメチルサルフェート、ドデシルジメチルアンモニウムテトラデシルサルフェート、テトラメチルアンモニウムヘキシルサルフェート、デシルトリメチルアンモニウムヘキサデシルサルフェート、テトラブチルアンモニウムドデシルベンジルサルフェート、テトラエチルアンモニウムドデシルベンジルサルフェート、テトラメチルアンモニウムドデシルベンジルサルフェートなどの化合物を挙げることができるが、これらに限定されず、またこれらの化合物は2種以上併用することもできる。

【0080】 中でもホスホニウム塩もしくはアンモニウム塩型のものが好ましい。かかる触媒の量としては、残

存する触媒1モルに対して0.5~50モルの割合で用いるのが好ましく、また重合後のポリカーボネート樹脂に対し、0.01~500ppmの割合、より好ましくは0.01~300ppm、特に好ましくは0.01~100ppmの割合で使用する。

【0081】ポリカーボネート樹脂の分子量は特定されないが、分子量が10,000未満であると高温特性等が低下し、40,000を超えると成形加工性が低下するようになるので、粘度平均分子量で表して10,000~40,000のものが好ましく、14,000~30,000のものが特に好ましい。また、ポリカーボネート樹脂の2種以上を混合しても差し支えない。本発明でいう粘度平均分子量は塩化メチレン100mlにポリカーボネート樹脂0.7gを20℃で溶解した溶液から求めた比粘度( $\eta_{sp}$ )を次式に挿入して求める。

$\eta_{sp}/c = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 c$  (但し $[\eta]$ は極限粘度)

$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.7}$

$c = 0.7$

【0082】本発明の熱可塑性樹脂には離型剤を配合することができ、こうすることは離型時の歪みを抑制できる点で好ましい結果を与える。離型剤としては飽和脂肪酸エステルが一般的であり、例えばステアリン酸モノグリセリド等のモノグリセリド類、デカグリセリドカステアレートおよびデカグリセリドテトラステアレート等のポリグリセリン脂肪酸エステル類、ステアリン酸ステアレート等の低級脂肪酸エステル類、セバシン酸ベヘネート等の高級脂肪酸エステル類、ペンタエリスリトールテトラステアレート等のエリスリトールエステル類が使用される。離型剤は熱可塑性樹脂100重量部当り0.01~1重量部用いられる。

【0083】また、本発明の熱可塑性樹脂には必要に応じてリン系熱安定剤を加えることができる。リン系熱安定剤としては、ホスファイト化合物およびホスフェート化合物が好ましく使用される。ホスファイト化合物としては、例えばトリフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト等のホスファ

イト化合物が挙げられる。これらのうち、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトが好ましい。

【0084】一方、熱安定剤として使用されるホスフェート化合物としては、例えばトリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクロルフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、ジフェニルクレジルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェート等が挙げられ、なかでもトリフェニルホスフェート、トリメチルホスフェートが好ましい。

【0085】更にその他のリン系熱安定剤としては、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-3,3'-ビフェニレンジホスホナイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4-ビフェニレンジホスホナイト等のホスホナイト化合物も好ましく使用することができる。

【0086】前記リン系熱安定剤は、単独で使用してもよく、また2種以上を組合せて使用してもよい。リン系熱安定剤は、本発明の熱可塑性樹脂100重量部に対し、0.0001~0.5重量部、好ましくは0.001~0.05重量部の範囲で使用するのが適当である。

【0087】本発明の熱可塑性樹脂には、酸化防止の目的で通常知られた酸化防止剤を添加することができる。その例としてはフェノール系酸化防止剤を示すことができ、具体的には例えばトリエチレングリコール-ビス(3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、1,6-ヘキサジオール-ビス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、ペンタエリスリトール-テトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、N,N-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマイド)、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート-ジエチルエステル、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、3,9-ビス(1,1-ジメチル-2- $\beta$ -(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5

ーメチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル}ー  
2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウン  
デカン等が挙げられる。これら酸化防止剤の好ましい添  
加量の範囲は、熱可塑性樹脂100重量部に対し、0.  
0001~5重量部、好ましくは0.001~0.5重  
量部である。

【0088】耐候性の向上および有害な紫外線をカット  
する目的で、本発明の熱可塑性樹脂に更に紫外線吸収剤  
や光安定剤を配合することができる。かかる紫外線吸収  
剤としては、例えば2, 2'-ジヒドロキシ-4-メト  
キシベンゾフェノンに代表されるベンゾフェノン系紫外  
線吸収剤、および例えば2-(3-tert-ブチル-  
5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベン  
ゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-tert-ブチ  
ル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾト  
リアゾール、2, 2'-メチレンビス[4-(1, 1,  
3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾ  
トリアゾール-2-イル)フェノール]、2-[2-ヒド  
ロキシ-3, 5-ビス(α, α-ジメチルベンジル)フ  
ェニル]-2H-ベンゾトリアゾールおよび2-(3,  
5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)  
ベンゾトリアゾールに代表されるベンゾトリアゾール系  
紫外線吸収剤が例示される。更にビス(2, 2, 6, 6-  
テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス  
(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジ  
ル)セバケート等のヒンダードアミン系の光安定剤も使  
用することが可能である。これらは単独で用いても、二  
種以上併用してもよい。これら紫外線吸収剤、光安定剤  
の好ましい添加量の範囲は、熱可塑性樹脂100重量部  
に対し、0.0001~10重量部、好ましくは0.0  
01~5重量部である。

【0089】また、本発明の透明性を有する熱可塑性樹  
脂には紫外線吸収剤等に基づく黄色味を打ち消すために  
ブルーイング剤を配合することができる。特にポリカー  
ボネート樹脂に対して有用である。具体的なブルーイン  
グ剤としては、例えば一般名Solvent Viol  
et 13 [CA. No (カラーインデックスNo) 60  
725; 商標名 バイエル社製「マクロレックスバイオ  
レットB」、三菱化学(株)製「ダイアレジンブルー  
G」、住友化学工業(株)製「スミブラストバイオレ  
ットB」、一般名Solvent Violet 31  
[CA. No 68210; 商標名 三菱化学(株)製  
「ダイアレジンバイオレットD」、一般名Sol  
vent Violet 33 [CA. No 60725; 商標  
名 三菱化学(株)製「ダイアレジンブルーJ」、一  
般名Solvent Blue 94 [CA. No 615  
00; 商標名 三菱化学(株)製「ダイアレジンブルー  
N」、一般名Solvent Violet 36 [C  
A. No 68210; 商標名 バイエル社製「マクロレ  
ックスバイオレット3R」、一般名Solvent

Blue 97 [商標名 バイエル社製「マクロレックス  
ブルーRR」]および一般名Solvent Blue  
45 [CA. No 61110; 商標名 サンド社製「テ  
トラゾールブルーRLS」]、チバ・スペシャリティ・  
ケミカルズ社のマクロレックスバイオレットやトリアゾ  
ールブルーRLS等があげられ、特に、マクロレックスバ  
イオレットやトリアゾールブルーRLSが好ましい。

【0090】本発明の熱可塑性樹脂には、更に慣用の他  
の添加剤、例えば補強剤(タルク、マイカ、クレー、ワ  
ラストナイト、炭酸カルシウム、ガラス繊維、ガラスビ  
ーズ、ガラスバルーン、ミルドファイバー、ガラスフレ  
ーク、炭素繊維、炭素フレーク、カーボンビーズ、カー  
ボンミルドファイバー、金属フレーク、金属繊維、金属  
コートガラス繊維、金属コート炭素繊維、金属コートガ  
ラスフレーク、シリカ、セラミック粒子、セラミック繊  
維、アラミド粒子、アラミド繊維、ポリアリレート繊  
維、グラファイト、導電性カーボンブラック、各種ウイ  
スカー等)、難燃剤(ハロゲン系、リン酸エステル系、  
金属塩系、赤リン、シリコン系、フッ素系、金属水和物  
系等)、耐熱剤、着色剤(カーボンブラック、酸化チタ  
ン等の顔料、染料)、光拡散剤(アクリル架橋粒子、シ  
リコン架橋粒子、極薄ガラスフレーク、炭酸カルシウム  
粒子等)、蛍光増白剤、蓄光顔料、蛍光染料、帯電防止  
剤、流動改質剤、結晶核剤、無機および有機の抗菌剤、  
光触媒系防汚剤(微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛  
等)、グラフトゴムに代表される衝撃改質剤、赤外線吸  
収剤、フォトクロミック剤を配合することができる。

【0091】更に本発明の熱可塑性樹脂は、製品または  
部品として形成済みの樹脂、いわゆるリサイクル材を使  
用することも可能である。リサイクル材は第1層として  
使用することが好ましい。かかるリサイクル材には着色  
のための塗装、耐摩耗性、帯電防止性、熱線吸収等の各  
種機能性コーティング、蒸着、スパッタリング、メッキ  
等による金属膜等の積層膜が形成されている場合も多い  
が、これらは積層膜をつけたままでの使用も、積層膜の  
一部または全部を除去しての使用もいずれも可能であ  
る。

【0092】例えばポリカーボネート樹脂を基板とする  
光情報記録媒体をリサイクル材として使用する場合、こ  
れらは粉碎処理等をしてそのまま使用すること、および  
かかる粉碎処理したものと、他の熱可塑性樹脂材料およ  
び/または他の熱可塑性樹脂材料のリサイクル材と混合  
することにより使用することができる。

【0093】一方該光情報記録媒体から情報記録層、反  
射層や保護コート層を樹脂基板から選択的に除去し、樹  
脂自体を回収して使用することも可能であり、かかる除  
去方法として以下に示すいくつかの提案された方法を使  
用することができる。

【0094】(i) 特開平4-305414号公報(欧  
州特許第476, 475号、米国特許第5, 151, 4

52号)、特開平5-200379号公報(欧州特許第537, 567号、米国特許第5, 214, 072号)および特開平6-223416号公報(欧州特許第601, 719号、米国特許第5, 306, 349号):これらの方法は被覆された樹脂板を、例えば酸またはアルカリの水溶液で化学的に処理する方法である。

【0095】(ii) 特開平5-345321号公報:この方法は、被覆された樹脂板を長時間熱水中に浸漬する方法である。

【0096】(iii) 特開平5-210873号公報および米国特許第5, 203, 067号:これらの方法は、被覆された樹脂板の被覆層表面を機械的に刃物や研磨材を用いて切削、研磨して除去する方法である。

【0097】(iv) 特開平10-52823号公報および特開平10-58450号公報:かかる方法は圧延した記録媒体を加熱水と接触させることにより塗膜を剥離、除去することにより、基板樹脂を回収する方法である。かかる方法は特に低コストであり、品質、回収率においても良好な方法である。

【0098】その他、光情報記録媒体の表面をブラスト処理する方法、光情報記録媒体に超音波を照射させる方法(特開平11-34057号)等を挙げることができる。

【0099】第2層としては表面硬度性、ガスバリアー性、耐薬品性、耐候性、導電性および意匠性等に優れた熱可塑性樹脂またはそれらの樹脂組成物が好ましい。例えば、表面硬度性が要求されるものでは、具体的にはJIS K5400で測定された鉛筆硬度がH以上である熱可塑性樹脂を使用することが好ましい。かかる熱可塑性樹脂としては、ポリメチルメタクリレート等が挙げられる。

【0100】本発明の製品を得る成形方法としては、本発明の成形方法と射出圧縮成形、サンドイッチ成形、ガスアシスト成形等を組み合わせて使用することも可能である。

【0101】例えば本発明の成形方法と射出圧縮成形を組み合わせた場合、第1層の樹脂成形品が成形され、樹脂Bを射出する前に可動側コアを後退させ、次いでかかる第1層の表面と金型キャビティ表面との間のより広がった空間内に樹脂Bを充填したのち、可動側コアを圧縮することにより、充填時の低圧化を可能とするとともに、金型内に充填された熱可塑性樹脂のゲート部付近と流動末端部付近との金型内圧力差を均一化することが可能となり、保持圧力により成形品全体に十分に均一な圧力を伝えることができることから界面の密着性をさらに改良することが可能となる。尚、第1層の樹脂成形品を得る際に射出圧縮成形することも当然可能である。

【0102】ここで射出圧縮成形法としては、例えばブラテン(金型を取り付ける板)の開閉を利用した型締め圧縮成形法や成形機ブラテンの圧縮シリンダー、ボール

ネジ等を利用したコア圧縮成形法等のいずれも利用可能である。

【0103】前記の型締め圧縮成形法とは、固定側、および可動側のそれぞれの金型パーティング面を所定の間隔だけ開いた状態にし、樹脂を射出し、その後型締め力によりパーティング面を接触させて圧縮する方法をさす。また、前記コア圧縮成形法とは、射出前の型締めでは金型のそれぞれのパーティング面を接触させ、所定の型締め力をかけて樹脂を射出しその後圧縮する手段をさす。射出後圧縮する工程では、成形機、金型等に設置された圧縮機構により可動側コアをキャビティの容積が縮小される方向に進進させて圧縮させる。ここでいう圧縮機構としては、圧縮シリンダーやボールネジ等を挙げることができる。本発明では、コア圧縮成形法が多色成形の金型構造をより有効に活用でき、またより均一な圧縮が可能となることからより好ましい方法として挙げることができる。

【0104】また、本発明の成形方法とサンドイッチ成形を組み合わせた場合、例えば第1層と第2層からなる成形品においては、第1層、または第2層、あるいは第1層および第2層ともにスキン層・コア層構造を有するサンドイッチ構造体とすることで、さらに各層ごとに機能を付与することが可能となる。

【0105】ここでサンドイッチ成形とは金型内に第1樹脂と第2樹脂を射出してスキン層(X樹脂)およびコア層(Y樹脂)からなる層構造を構成させる成形法をいう。かかるX樹脂とY樹脂との射出方法としては、X樹脂とY樹脂の逐次射出、同時射出、あるいは逐次射出と同時射出の組み合わせを適宜使用することができる。特に同時射出の方法が好ましい。

【0106】サンドイッチ成形においては、射出装置をそれぞれの樹脂に対して独立として2本以上の複数シリンダーを使用する方法の他、1本の射出装置による方法を使用することもできる。したがって本発明においては、例えば以下の方法をとることができる。

【0107】2本の射出シリンダーを有する射出成形機においては、第1層をサンドイッチ成形した後、一方のシリンダーノズルを閉じ、次に1つの樹脂のみを第2層として充填することができる。またサンドイッチ成形を1本の射出シリンダーで行える場合には、かかるシリンダーを2本以上備えて本発明の成形方法を実施することもできる。

【0108】1本の射出装置による場合は、可動マンドレルで前室と後室に分けてX樹脂とY樹脂を分離して蓄積し、射出によりX樹脂が金型内に充填された後、可動マンドレル先端部の孔よりY樹脂が充填される可動マンドレル法が挙げられる。また補助装置よりスキン層を形成するX樹脂を押出し、ホットランナ内の切り替えバルブ等により射出装置内への蓄積を可能とし蓄積した後、コア層を形成するY樹脂を射出装置で可塑化、X樹脂と

Y樹脂を射出装置内に蓄積した後、ホットランナ内の切り替えバルブ等により金型内への充填を可能とし充填するモノサンドイッチ法を挙げることができ、いずれの方法も本発明において使用することができる。

【0109】また複数シリンダーによる場合、X樹脂とY樹脂は合流ノズルを用いて層構造とする方法の他、金型内のゲート部等で合流させる方法を使用することもできる。

【0110】合流ノズルを使用する場合、平行型ノズル、V型ノズルのいずれも使用可能であり、またそのノズルの内部構造としては同心円状2重管型を使用することが好ましい。更にノズル内の樹脂層数としては、2チャンネルタイプを基本とするが、更に多層化を可能とする3チャンネルタイプ以上のものも使用可能である。

【0111】金型内のゲート部等で合流させる場合、その構成としては、複数のシリンダーから射出された樹脂が独立したホットランナーマニホールドを通じて、同心円状2重管型のゲートシステムにて多層化する方法の他、コールドランナーを通じてゲート部で多層化する方法も使用することができる。

【0112】ここでホットランナーによるゲートシステムとしては、内部加熱方式、外部加熱方式等のいずれを使用してもよく、更に外部加熱方式の場合、オープンゲート方式、バルブゲート方式等のいずれを使用してもよい。

【0113】さらに本発明の成形方法とガスアシスト成形を組み合わせた場合、第1層、または第2層、あるいは第1層および第2層ともに中空構造体とすることで、各層を軽量化することができるとともに、金型内に充填された熱可塑性樹脂のゲート部付近と流動末端部付近との金型内圧力差をガス圧力により均一化することが可能となり、ガス圧力により成形品全体に十分に均一な圧力を伝えることができることから界面の密着性をさらに改良することが可能となる。

【0114】

【発明の実施の形態】以下に実施例を挙げて本発明を更に説明する。実施例において用いる熱可塑性樹脂、各金型は次の通りである。

【0115】① PC：ビスフェノールAとホスゲンから常法によって作られた粘度平均分子量18,500のポリカーボネート樹脂100重量部に、Sandsta b P-EPQ (サンドズ (Sandoz) 社製) 0.03重量部、およびグリセリンモノステアレート0.2重量部を配合し、280℃で溶融押出してなるベレット状ポリカーボネート樹脂組成物。かかるポリカーボネート樹脂組成物のガラス転移温度は146℃であった。

【0116】② PMMA：ポリメチルメタクリレート樹脂 (旭化成工業 (株) 製 デルベツト80N。かかる樹脂のガラス転移温度は115℃であった。)

【0117】③ Rec PC：以下の工程により得られ

たリサイクルポリカーボネート樹脂組成物。粘度平均分子量15,100、吸水率0.20重量%で二価フェノール成分がビスフェノールAのポリカーボネート樹脂基板(1.2mm)/アルミ蒸着層(0.1μm)/UVコート層(5~10μm)/レーベル印刷層(20μm)の構成からなる樹脂基板A(直径12cm)を相対するロール間隙が0.4mmで、表面温度を130℃に設定した大竹機械工業製2本ロール機にて圧延した。このときの圧延条件はロール回転数=高速側16rpm、低速側14rpm、ロール径=12インチ、ロール幅=24インチとした。次に熱水処理として95℃の加熱水に45分間浸漬し、膨潤させながら攪拌した。この時の樹脂基板の割合は、樹脂基板と加熱水との合計に対して3重量%とし、被覆成分を除去させた。次に水洗を施し、被覆成分を除去した透明なポリカーボネート樹脂基板を回収した。得られたポリカーボネート樹脂基板を粉碎し、溶融押出してベレットを得た。尚、かかる樹脂組成物のガラス転移温度は142℃であった。

【0118】④ PO：環状ポリオレフィン樹脂 (日本ゼオン (株) 製「ゼオネックス E48R」。かかる樹脂のガラス転移温度は141℃であった。)

【0119】⑤ 主金型：鋼材 (S55C、熱伝導率20W/m・K)

【0120】また、評価は下記の方法によった。

(1) 層間密着強度の測定

図1および図2に示す板状成形品から、長さ100mm、幅10mmの板状体を切り出し、図に示すように第1層および第2層の中間に挟み込まれたテフロンフィルムの部分から、第2層を垂直方向に20mm/分で剥離した際の定常状態での荷重を界面密着強度として測定した。測定にはオリエンテック (株) 製UCT-1Tを使用した。尚、剥離によらずサンプルの破断が生じたものは記録しなかった (表1中“-”で表記)。

【0121】(2) ガラス転位温度の測定

JIS K7121に準拠しDSCにより20℃/minの昇温速度で樹脂のガラス転位温度(Tg)を測定した。

【0122】(3) キャビティ表面の最高温度、および温度履歴の測定

キャビティ表面の温度はかかる金型コア表面部分に接触した熱電対を用いて記録計に記録し、最高温度(℃)、およびガラス転移温度以上の時間(秒)を測定した。

【0123】(4) 歪みの観察

2枚の偏光板の間に成形品を挟み込み、その成形品の歪みについて観察した。歪みが大きく残るものは「×」、そうでないものは「○」と評価した。

【0124】(5) 成形品の反り量の測定

板状のジグを使用して、板状成形品の流動末端側を10mm幅で定盤に成形品が破断しない程度に密着させて固定し、ゲート側端辺の高さをノギスで測定することによ

り成形品の反り量を求めた。

【0125】【実施例1】前述のポリカーボネート樹脂（PC）を120℃で5時間、及びアクリル樹脂（PMMA）を各々95℃で5時間、それぞれ熱風乾燥機で乾燥した後、600mm/secの射出速度を達成可能なシリンダー内径50mmφの超高速射出装置をV型配置で2機備えた超高速射出2色成形機（日精樹脂工業（株）製FN-8000-36ATN）を使用して図1および2に示す、本体部分の長さが250mm、幅が200mmのおよび第1層の厚みが3mm、第2層の厚みが1.3mmである成形品（以後、かかる部分を板状成形品本体と称する）を、2色成形により成形した。第1層をPC、第2層をPMMAとした。

【0126】かかる成形においてはコア可動式のコアバック方式の成形により成形した。また、成形時に射出圧縮の動作等をせず、通常の成形方法により成形をおこなった。すなわち、第1層充填時は図3および4に示すようにコア部を完全に前進させ、また保圧冷却中においても前進保持とした。第1層を成形後は、図5に示すようにコアを第2層の厚み分、すなわち1.3mmだけ後退させ、その位置を保持した状態で図6に示すように第2層の樹脂を高速で充填し、さらにその位置を保持した状態で保圧、冷却を行い、図7に示すように取り出しを行った。

【0127】更に図3に示すように、かかるコア表面の板状成形品本体に対応する部分に断熱層を設け、本発明の条件を満足するようにした。かかる断熱層は、テイジンアモコエンジニアリングプラスチックス（株）製、トーロン4203Lのポストキュア済みの板状成形品を1mm厚に切削および鏡面研磨し、かかる一方の面に厚さ100μmのニッケル薄膜を、シアノアクリレート系接着剤を使用して金属層を形成し、均一な面とした。尚、接着層の厚みは5μm以下である。かかる金属層をコア表面側となるようコア部分に設置した。

【0128】成形条件は、第2層用の射出装置2のシリンダー温度が300℃、および第1層用の射出装置1のシリンダー温度が290℃であり、射出速度一定の条件で射出装置1の射出速度を50mm/sec、射出装置2の射出速度を300mm/secにより図1に記載の

成形品を成形した。

【0129】かかる第2層の成形においては、真空ポンプ（日本真空技術（株）製ULVAC PMB006CMメカニカルブースターおよびEC803ロータリーポンプを組合わせたもの）を使用し、10秒間排気を行った後成形した。尚、排気は金型キャビティ周囲に設けられたガス抜き用のクリアランスを通して行った。

【0130】また主金型の温度を、金型温調機の温度を70℃とし、主金型の胴体部分の熱電対型温度計がほぼ同じ温度になっていることを確認して実施した。また板状成形品本体ゲート側の端より20mmおよび、流動末端である端部から25mmの部分に直径1mmφの熱電対型温度計をその先端が表面のニッケル層に接するように設置し、金型表面部分の温度を0.2秒ごとに測定した。また金型はホットランナー（モールドマスタース社製外部加熱方式）方式のものを使用した。かかるホットランナーのゲート径は3.5mmφであった。

【0131】【実施例2～5、比較例1～7】表1に示す材料、および条件とした以外は、すべて実施例1と同様に成形を行い、板状成形品を得た。尚、RecPCについてはPCと同様の条件で乾燥を行い。また断熱層のないものについては、コア表面部にかかる層のないものに入れ替え、また熱電対は表面から0.3mmの部分に接触するように設置した。尚、比較例1については末端まで充填した十分な成形品を得ることができなかった。

【0132】【比較例8】実施例1と逆の手順により成形を行った。すなわち、主金型と同じ鋼材により作成された第1層に相当する入れ子をインサートした状態で第2層の成形を行い、かかる第2層を成形後、上記の入れ子はずして第1層の樹脂を充填する方法で成形を行った。成形条件としては実施例1と同様に第2層用の射出装置2のシリンダー温度が300℃、および第1層用の射出装置1のシリンダー温度が290℃であり、射出速度一定の条件で射出装置2の射出速度を300mm/sec、射出装置1の射出速度を50mm/secとした。また金型温調機の温度を70℃として主金型の温度を70℃とした。

【0133】

【表1】



実施例		比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
初期条件	樹脂	PC	PC	PC	ResPC	PC	PC	PC	PC	PC	PC
	射出速度(mm/sec)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	樹脂(樹脂 B)	PMMA	PMMA	PO	PMMA	PC	PMMA	PMMA	PMMA	PC	PMMA
	射出速度(mm/sec)	300	400	400	300	300	300	300	300	300	300
コア側樹脂層の有無		有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
結果		158	159	159	158	158	156	157	156	155	157
樹脂白 充填時の 最高温度	ゲート 側	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	T <sub>g</sub> 以上の時間(sec)	153	155	156	152	154	125	129	129	128	153
	流動 状態	7	7	7	7	7	3	0	0	0	0
	T <sub>g</sub> 以上の時間(sec)	-	-	8.5	-	-	-	-	-	-	-
成形品評価	界面密着強度(N)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	歪み	2	1	2	1	1	2	2	1	2	2
	反り量(mm)	2	1	2	1	1	2	2	1	2	2

★ 比較例8は第1層と第2層の成形順序が逆

【0134】表1から明らかなように、例えば実施例1および2と比較例1、2および3との比較から、第2層を充填する際の射出速度が300mm/sec以上と高速であり、かつ第2層がコア表面と接触している際の最高温度が[T<sub>g</sub>+1]°Cより高い温度である場合には、光学特性や反りの良好なものが得られることがわかる。また比較例8からわかるように、単に高速の充填方法を採用したのみでは良好な多層成形品は得られていない。

【0135】

【発明の効果】本発明を用いると、薄肉層を有する射出成形による多層成形品を可能とすると共に、反り等の不良もなく、また歪みや層間の密着性にも優れる多層成形品を得ることが可能となる。かかる成形法は特に、デザインの自由度が要求される各種電子・電気機器、自動車等の運送機器、工作機械などにおいて有用であり、その奏する工業的効果は極めて大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例において使用した板状成形品の概要を模式的に表す正面図である。

【図2】実施例において使用した板状成形品の概要を模式的に表す側面図である。

40 【図3】成形金型の模式図を示す側面図であり、樹脂充填前の状態を示し、この時、ホットランナーのバルブは、第1層用および第2層用ともに閉じている。

【図4】成形金型の模式図を示す側面図であり、第1層の樹脂を充填した状態を示し、この時ホットランナーのバルブは第1層用については保圧工程直前まで開いた後閉じ、第2層用については閉じたままである。

50 【図5】第1層を一定時間冷却後、コアバックの動作をし、第1層の表面と金型コア表面により主として構成される、第2層の樹脂(樹脂B)が充填される空間が形成された状態を示し、この時ホットランナーのバルブは1

層用および2層用ともに閉じている。

【図6】前記工程で形成された空間内に第2層の樹脂（樹脂B）が充填された状態を示し、この時ホットランナーのバルブは第2層用については保圧工程直前まで開いた後閉じ、第1層用については閉じたままである。

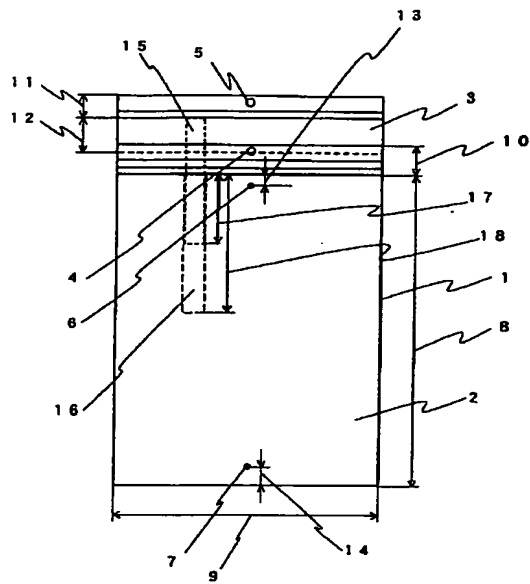
【図7】第2層も冷却された後、金型を開き、一方コア部分を前進させることにより成形品を取り出した状態を示すものである。この時ホットランナーのバルブは、第1層用および第2層用ともに閉じている。

【符号の説明】

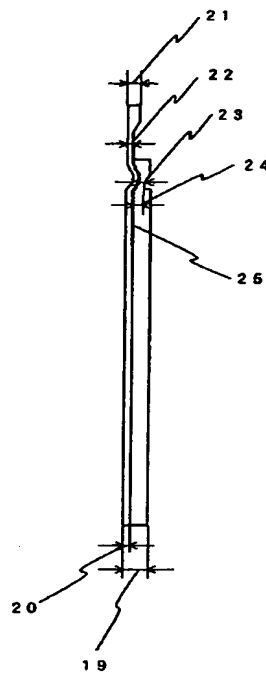
- 1 板状成形品本体
- 2 板状成形品第1層
- 3 板状成形品第2層
- 4 板状成形品第1層のゲート部（直径3.5mmφ）
- 5 板状成形品第2層のゲート部（直径3.5mmφ）
- 6 ゲート部に対応する熱電対型温度計の相当位置
- 7 流動末端部に対応する熱電対型温度計の相当位置
- 8 板状成形品本体の長さ（250mm）
- 9 板状成形品本体の幅（200mm）
- 10 板状成形品第1層用疑似ランナー部分の長さ（30mm）
- 11 板状成形品第2層用疑似ランナー部分の長さ（18mm）
- 12 板状成形品第2層用疑似ゲート部分の長さ（28mm）
- 13 ゲート部に対応する熱電対型温度計の板状成形品本体ゲート側端部からの長さ（20mm）
- 14 流動末端部に対応する熱電対型温度計の板状成形品本体流動末端側端部からの長さ（25mm）
- 15 界面密着強度測定のためにインサートされたテフロンフィルム（端部より約50mm）
- 16 界面密着強度測定のために切り出された板状体（左端より50mmの位置）
- 17 切り出された板状体におけるテフロンフィルムの長さ（50mm）

- 18 切り出された板状体の長さ（100mm）
- 19 板状成形体における第1層と第2層の合計の厚み（4.3mm）
- 20 板状成形体における第2層の厚み（1.3mm）
- 21 板状成形体第2層の疑似ランナー部厚み（2mm）
- 22 板状成形体第2層の疑似ゲート部厚み（1mm）
- 23 板状成形体第1層の疑似ランナー部最小厚み（1mm）
- 24 板状成形体第1層の疑似ゲート部厚み（2mm）
- 25 インサートされたテフロンフィルム
- 26 固定側（キャビティ側）金型
- 27 射出装置1（第1層用）
- 28 第1層用熱可塑性樹脂
- 29 第1層用ホットランナー内流路
- 30 第1層用ホットランナー先端バルブ
- 31 射出装置2（第2層用、V型配置）
- 32 第2層用熱可塑性樹脂（樹脂B）
- 33 第2層用ホットランナー内流路（クランク経路だが簡略化のため省略）
- 34 第2層用ホットランナー先端バルブ
- 35 可動側金型
- 36 可動コア
- 37 ゲート側熱電対型温度計
- 38 流動末端側熱電対型温度計
- 39 断熱層
- 40 第1層キャビティ空間
- 41 第1層用熱可塑性樹脂の充填動作
- 42 第1層
- 43 コアバック動作
- 44 第1層の表面と金型コア表面から主として構成される、第2層を形成する樹脂（樹脂B）が充填される空間
- 45 第2層用熱可塑性樹脂の充填動作
- 46 第2層
- 47 金型開動作
- 48 コア前進動作

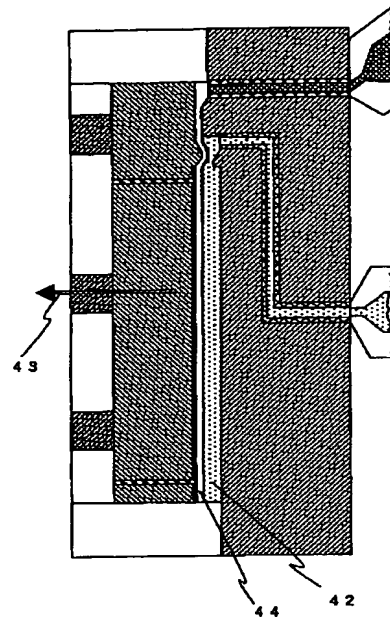
【図1】



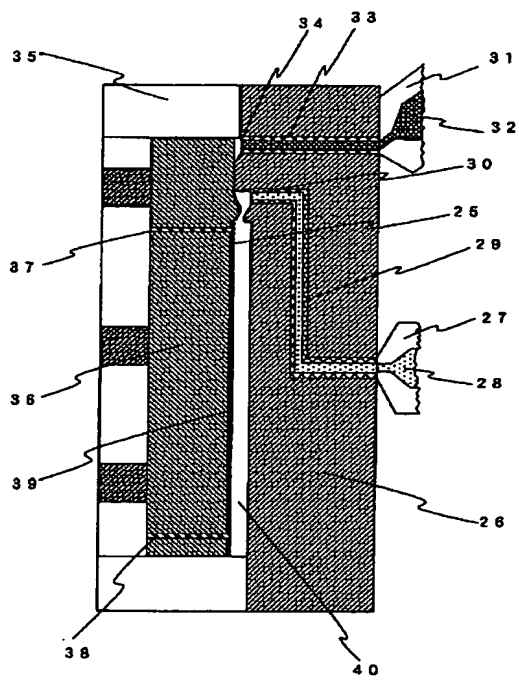
【図2】



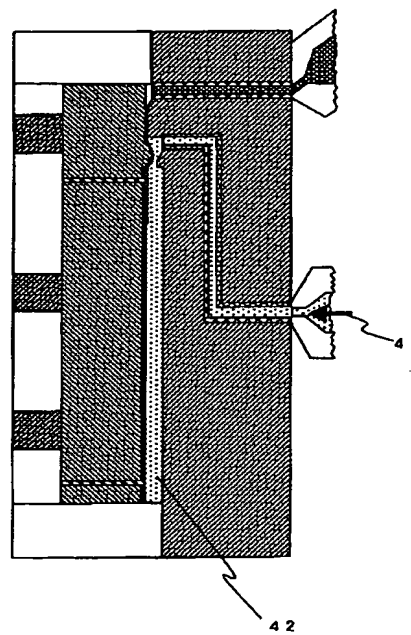
【図5】



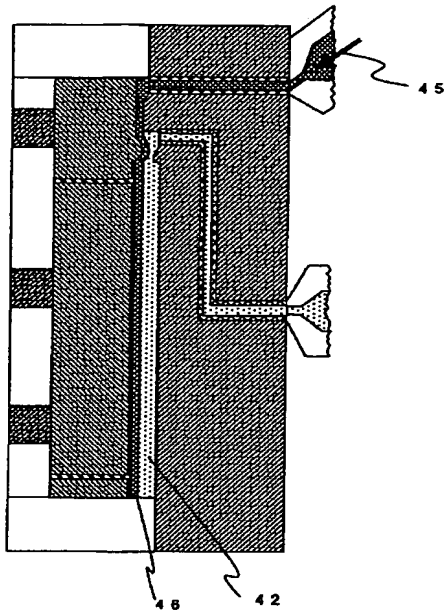
【図3】



【図4】



【図6】



【図7】

